

1/9/1

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI

(c) 2002 Thomson Derwent. All rts. reserv.

009311673

WPI Acc No: 1993-005136/ 199301

XRAM Acc No: C93-002565

Treating regenerated collagen fibre - by imparting it with water resistance and maintaining at a temp. of 30-100 deg C in the presence of water

Patent Assignee: KANEKA CORP (KANF )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 4333660	A	19921120	JP 91105819	A	19910510	199301 B

Priority Applications (No Type Date): JP 91105819 A 19910510

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 4333660	A		7	D06M-013/127	

Abstract (Basic): JP 4333660 A

Method comprises making regenerated collagen fibre water resistant, followed by making the temp. of the regenerated collagen fibre to 30-100 deg.C in the presence of water.

Insoluble collagen fibre is treated by alkali solubilising and/or enzyme solubilising method to obtain solubilised collagen. The collagen is then dissolved in aq. acidic soln. adjusted to pH 2-4.5 with hydrochloric acid, acetic acid, lactic acid, to make, e.g., 1-15 wt.%, esp. 2-10 wt.% dope. The collagen soln. is wet spun to regenerate the collagen fibre. The water resistance is imparted using a crosslinking agent such as formaldehyde, aluminium sulphate, ethylene glycol diglycidyl ether or melamine. Thus obtained regenerated collagen fibre is prefixed to give form., USE/ADVANTAGE - The fibre is useful for form imparting and three dimensional processing of permanent wave, bulky yarn, fibre products. The fibre can be easily imparted with desired shape, and will also memorise the shape.

Dwg.0/0

Title Terms: TREAT; REGENERATE; COLLAGEN; FIBRE; IMPART; WATER; RESISTANCE; MAINTAIN; TEMPERATURE; DEGREE; PRESENCE; WATER

Derwent Class: A11; A35; F06

International Patent Class (Main): D06M-013/127

International Patent Class (Additional): D01F-004/00; D02G-003/10; D02J-013/00; D06M-011/05; D06M-101-14

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): A03-C01; A11-A02A; A12-S05R; A12-S05U; F01-H05; F03-C02A

Plasdoc Codes (KS): 0069 0229 1282 1986 2020 2198 2285 2297 2299 2300 2301 2318 2410 2413 2473 2486 2493 2509 2524 2575 2604 2609

Polymer Fragment Codes (PF):

\*001\* 014 03- 06- 15- 20- 226 231 256 273 30& 311 316 32& 341 359 398 399 403 428 473 48- 481 532 537 541 542 546 549 57- 721

Derwent Registry Numbers: 0001-U; 0009-U; 0247-U; 0859-U; 1704-U; 1892-U

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-333660

(43) 公開日 平成4年(1992)11月20日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
D 0 6 M 13/127				
D 0 1 F 4/00	A	7199-3B		
D 0 2 G 3/10		7199-3B		
		7199-3B	D 0 6 M 13/12	
		7199-3B	3/02	Z
審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 7 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平3-105819

(22) 出願日 平成3年(1991)5月10日

(71) 出願人 000000941

鶴淵化学工業株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

(72) 発明者 笹山 晃

兵庫県高砂市高砂町沖浜町2-63

(72) 発明者 芝山 達雄

京都市左京区松ヶ崎東町19

(72) 発明者 高田 雅彦

兵庫県加古川市平岡町高畑385-7

(72) 発明者 村田 照一

兵庫県高砂市西畑一丁目12-30

(74) 代理人 弁理士 朝日奈 宗太 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 再生コラーゲン繊維の処理法

(57) 【要約】

【目的】 本発明は、簡便な手段で再生コラーゲン繊維に形状を記憶させることができ、さらに処理後の再生コラーゲン繊維を変形させたときの回復率にすぐれ、かつ形状の変形と回復を繰返し行ないうる方法を提供することを目的とする。

【構成】 本発明の再生コラーゲン繊維の処理法は、再生コラーゲン繊維を耐水化処理したのち、水分の存在下で該再生コラーゲン繊維の温度を30～100℃とすることを特徴とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 再生コラーゲン繊維を耐水化処理したのち、水分の存在下で該再生コラーゲン繊維の温度を30～100℃とすることを特徴とする再生コラーゲン繊維の処理法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は再生コラーゲン繊維の処理法に関する。さらに詳しくは、所望の形状を容易に付与することができ、しかもその形状を記憶させることができ、たとえばパーマメントウェーブ、バルキー系、その他繊維製品の付形、立体加工用の繊維などに好適に使用しうる再生コラーゲン繊維の処理法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、羊毛、絹、人毛などの天然の蛋白質繊維に形状を付与し、記憶させる方法としては、100℃をこえる高温で処理する方法、高压スチームで処理する方法、パーマメント液などの薬剤で処理する方法、樹脂を用いて処理する方法などが知られている。

【0003】 また、前記のほかにも、綿糸、レーヨン、羊毛、獣毛、毛糸、アクリル蛋白共重合繊維などに形状を記憶させる方法としては、これらの繊維にあらかじめ蛋白質を吸着させ、乾燥したのち、100～130℃の蒸気で処理する方法が知られている（特公平1-16951号公報、特公平1-16952号公報、特公平1-43069号公報）。

【0004】 しかしながら、前記処理法は、いずれもその工程が煩雑であり、高温、高压にするための特殊な設備を要し、しかも処理の際に繊維が損傷するなどの多くの問題があった。さらに、前記処理法により再生コラーゲン繊維に処理を施したばあいには、耐水化処理法によっては変性したり、仮に形状が付与されたとしてももとの形状に回復しがたく、とくに繰返して形状の変形と回復を行なったばあいには、回復率がしだいにわるくなり、その繊維は実用に耐えないものとなるという大きな欠点がある。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 そこで、本発明者らは、前記従来技術に鑑みて、きわめて簡便な手段で再生コラーゲン繊維に形状を記憶させる処理方法を開発することを第一の目的とし、さらに処理を施したあとの再生コラーゲン繊維を変形させたときの回復率にすぐれ、かつ形状の変形と回復を繰返し行ないうる方法を開発することを第二の目的として鋭意研究を重ねたところ、意外なことに、再生コラーゲン繊維に耐水化処理を施したのち、水分の存在下で所定の温度に加熱したばあいには、前記目的がいずれも達成されることをようやく見出し、本発明を完成するにいたった。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 すなわち、本発明は再生コラーゲン繊維を耐水化処理したのち、水分の存在下で

該再生コラーゲン繊維の温度を30～100℃とすることを特徴とする再生コラーゲン繊維の処理法に関する。

## 【0007】

【作用および実施例】 本発明の処理法は、比較的低温で特殊な設備や薬剤などを必要としないで再生コラーゲン繊維に所定の形状を付与し、かつ記憶させることができるという従来になく工業的生産性にすぐれた方法である。そして処理が施された再生コラーゲン繊維は、形状の変形と回復を繰返し行なったばあいであっても回復率が高いため、たとえば処理が施された再生コラーゲン繊維を頭髮原料に用いたばあいには、頭髮用繊維に所望のオリジナルカールを付与しておき、そののち目的に応じて自由に変形やスタイリングを施したあとで再びオリジナルカールに回復させるという操作を繰返して行なうことができる。

【0008】 本発明の再生コラーゲン繊維の処理法は、前記したように、再生コラーゲン繊維を耐水化処理したのち、水分の存在下で該再生コラーゲン繊維の温度を30～100℃とすることを特徴とする方法である。

【0009】 本発明においては、再生コラーゲン繊維の原料としては、たとえば牛や豚などの動物の屠殺後のフレッシュな生皮や塩漬けた生皮よりえられる床皮の部分が用いられる。これら床皮などは、大部分が不溶性コラーゲン繊維からなるが、通常網状層に付着している肉質部を除去したり、腐敗・変質防止のために用いた塩分を除去したのちに用いられる。

【0010】 前記不溶性コラーゲン繊維には、グリセライド、リン脂質、遊離脂肪酸などの脂質、糖タンパク、アルブミンなどのコラーゲン以外のタンパク質などの不純物が存在しており、これらの不純物は、繊維化するにあたって紡出安定性、光沢や強度などの品質、臭気などに多大の影響を及ぼすため、たとえば石灰漬にして不溶性コラーゲン繊維中の脂肪分を加水分解し、コラーゲン繊維を解きほぐしたのち、酸・アルカリ処理、酵素処理、溶剤処理などのような一般に行なわれている皮革処理を施し、あらかじめこれらの不純物を除去しておくことが望ましい。

【0011】 前記不溶性コラーゲン繊維には、架橋しているペプチド結合を切断するために可溶化処理が施される。かかる可溶化処理の方法としては公知の一般に採用されているアルカリ可溶化法や酵素可溶化法などを適用することができる。

【0012】 前記アルカリ可溶化法を適用したばあいには、たとえば塩酸などの酸で中和することが好ましい。なお、従来より知られているアルカリ可溶化法の改善された方法として、特公昭46-15033号公報に記載された方法を採用してもよい。

【0013】 前記酵素可溶化法は、分子量が均一な再生コラーゲン繊維をうることができるという利点を有するものであり、本発明において好適に採用しうる方法であ

3

る。かかる酵素可溶化法としては、たとえば特公昭43-25829号公報や特公昭43-27513号公報などに記載された方法を採用することができる。

【0014】なお、本発明においては、前記アルカリ可溶化法および酵素可溶化法を併用してもよい。

【0015】かくして可溶化処理を施したコラーゲンに、pHの調整、塩析、水洗や溶剤処理などの操作をさらに施したばあいには、品質などにすぐれた再生コラーゲン繊維をうることができるので、これらの処理を施すことが好ましい。

【0016】つぎにえられた可溶化コラーゲンは、たとえば1~15重量%、なかんづく2~10重量%程度の所定の濃度の原液となるように塩酸、酢酸、乳酸などでpHを2~4.5に調整した酸性水溶液を用いて溶解される。なお、えられたコラーゲン溶液には必要に応じて減圧攪拌下で脱泡を施したり、水不溶分である細かいごみを除去するために濾過を行なってもよい。

【0017】前記のごとくしてえられるコラーゲン溶液には、さらに必要に応じてたとえば機械的強度の向上、耐水・耐熱性の向上、光沢性の改良、紡出性の改良、熱や光などによる着色・消色の防止、防腐・防カビなどを目的として安定剤、改良・改質剤、水溶性高分子化合物などの添加剤が適量配合されてもよい。

【0018】つぎに前記コラーゲン溶液を、たとえば紡糸ノズルやスリットを通して吐出し、無機塩水溶液中に浸漬する、いわゆる湿式紡糸法により、再生コラーゲン繊維が形成される。

【0019】前記無機塩水溶液としては、たとえば硫酸ナトリウム、塩化ナトリウム、硫酸アンモニウムなどの水溶性の無機塩の水溶液が用いられ、通常該無機塩の濃度は10~40重量%に調整されるが、本発明においてはこれら水溶性の無機塩の種類や濃度は、前記したものに限定されるものではない。

【0020】前記無機塩水溶液のpHは、たとえばホウ酸ナトリウムや酢酸ナトリウムなどの金属塩や塩酸、硝酸、硫酸、酢酸、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどを配合することにより、通常2~13、好ましくは4~12となるように調整されるのが望ましい。かかるpHは2未満であるばあいおよび13をこえるばあいには、コラーゲンのペプチド結合が加水分解を受けやすくなり、目的とする繊維がえられにくくなる傾向がある。また無機塩水溶液の温度はとくに限定はないが、通常35℃以下であることが好ましい。かかる温度は35℃よりも高いばあい、可溶化コラーゲンが変性したり、紡糸した繊維の強度が低下し、安定した糸の製造が困難となる。なお、前記温度の下限はとくに限定はなく、通常無機塩の溶解度に応じて適宜調整されればよい。

【0021】本発明においては、耐水化処理法としては、たとえば架橋剤を前記無機塩水溶液にあらかじめ添加しておき、紡糸と同時に耐水化処理を施す方法、紡糸

4

された再生コラーゲン繊維に架橋剤による処理を施す方法などがあげられる。

【0022】前記架橋剤としては、たとえばホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、メチルグリオキザール、アクロレイン、クロトンアルデヒドなどのモノアルデヒド類；グリオキザール、マロンジアルデヒド、スクシンジアルデヒド、グルタルアルデヒド、フタルアルデヒド、ジアルデヒドデンプンなどのジアルデヒド類；グリコールやポリオール、グリシジルエーテル、モノカルボン酸、ジカルボン酸やポリカルボン酸のグリシジルエステルなどのエポキシ化合物；尿素、メラミン、アクリルアミド、アクリル酸アミド、メタクリル酸アミド、およびそれらの重合体より誘導されたN-メチロール化合物；ポリオールやポリカルボン酸にイソシアネートを導入し亜硫酸水素ナトリウムを付加してなる水溶性ポリウレタン；モノクロロトリアジンやジクロロトリアジンなどのクロロトリアジン誘導体；オキシエチルスルホンの硫酸エステルまたはビニルスルホンの誘導体；トリクロロピリミジンの誘導体；ジクロロキノキサリンの誘導体；タンニン、合成タンニンなどの有機架橋剤；カルシウム、マグネシウム、ストロンチウム、バリウム、亜鉛、クロム、アルミニウム、チタン、ジルコニウム、スズ、鉛、アンチモン、鉄、銅などの金属の陽イオンと、硫酸イオン、硝酸イオン、塩素イオンに代表されるハロゲンイオン、水酸イオンなどの陰イオンとを組合せた金属塩などの無機架橋剤などがあげられるが、本発明はこれらの架橋剤のみに限定されるものではなく、再生コラーゲン繊維の熱水収縮率、吸水率や水中での膨潤度を低下させ、また再生コラーゲン繊維を水に対して不溶にしようるものであれば、他のものを用いることができる。なお、有機架橋剤が非水溶性であればエマルジョンまたはサスペンションとして用いることも可能である。これらの架橋剤は、通常1種または2種以上を組み合わせ用いられる。なお、前記架橋剤のなかでは、前記金属塩は、とくにすぐれた形状記憶を再生コラーゲン繊維に付与しようるものである。本発明においては好適に使用しようるものである。

【0023】前記架橋剤をたとえば前記無機塩水溶液にあらかじめ添加するばあいには、前記架橋剤の添加量は、該架橋剤の種類にもよるが、通常前記無機塩水溶液中に0.05~10重量%、なかんづく、0.1~8重量%含有されるように調整するのが好ましい。かかる架橋剤の添加量は、前記範囲よりも少ないばあいには、架橋点が少ないため耐水化が不十分になり、本発明による処理効果が充分にえられなくなり、また前記範囲をこえるばあいには、処理効果は満足しようるものの、工業的な取り扱い性や環境面で好ましくなくなる傾向がある。なお、処理時の無機塩水溶液のpHは2~13、液温は35℃以下、処理時間は0.3秒間以上であればよい。

【0024】また、前記紡糸された再生コラーゲン繊維

に架橋剤による処理を施すばあいには、前記架橋剤を水溶液またはエマルジョンとしておき、これに再生コラーゲン繊維をたとえば浸漬などすることにより処理する方法などが採用される。このばあい、架橋剤の水溶液、エマルジョンにおける前記架橋剤の濃度、液温および処理時間は、前記無機塩水溶液に架橋剤を添加するばあいと同様であればよい。

【0025】つぎに、耐水処理が施された再生コラーゲン繊維に、必要により水洗、オイルング、乾燥を施す。えられた再生コラーゲン繊維に水洗が施されるのは、塩による油剤の塩析を防止したり、乾燥機内で乾燥時に再生コラーゲン繊維から塩が析出し、かかる塩によって再生コラーゲン繊維に切れが発生したり、生成した塩が乾燥機内で飛散し、乾燥機内の熱交換器に付着して伝熱係数が低下するのを防ぐためである。また、前記のごとく、さらにオイルングを施したばあいには、乾燥時における繊維の膠着防止の効果を高めることができる。

【0026】つぎに、再生コラーゲン繊維をあらかじめ所望の形状に固定し、水分の存在下で該再生コラーゲン繊維の温度を30～100℃となるように調節する。

【0027】ここで水分の存在下とは、再生コラーゲン繊維表面に水分が存在していることを意味する。したがって、再生コラーゲン繊維に所定の温度に調節されたミストをたとえばスプレーなどの手段により噴霧してもよく、また再生コラーゲン繊維を所定の温度に調節された水蒸気雰囲気中に放置したり、所定の温度に調節された水中に浸漬してもよく、本発明はかかる手段によって限定されるものではない。

【0028】なお、再生コラーゲン繊維を所定の温度で処理するときの再生コラーゲン繊維の表面に存在させる水分量を決定することはきわめて困難であるが、該再生コラーゲン繊維が均一に処理されるようにするために、ほぼ均一にその表面に水分が存在するように調整することが好ましい。

【0029】また、再生コラーゲン繊維の温度はあまりにも低いばあいには、再生コラーゲン繊維に所望の形状を付与したり、記憶させるのが困難となり、またあまりにも高いばあいには、高温にするための特別の設備が必要となるほか、該再生コラーゲン繊維が変質するおそれがあるため、通常30～100℃、好ましくは50～70℃とされる。

【0030】再生コラーゲン繊維の処理時間は、再生コラーゲン繊維を処理する雰囲気や処理温度などによって異なるので一概には決定することができないが、通常5分間以上、好ましくは60分間以上とされる。

【0031】かくして処理を施すことにより、再生コラーゲン繊維に形状記憶性が付与されるのである。

【0032】なお、前記再生コラーゲン繊維をあらかじめ所望の形状に固定する方法としては、たとえば再生コラーゲン繊維をパイプや棒状物などに巻きつける方法、

2点またはそれ以上の支点間に再生コラーゲン繊維を緊張して張る方法、板状物のあいだに再生コラーゲン繊維をはさむ方法などがあげられるが、目的とする形状が固定され、水分が再生コラーゲン繊維に充分に付与されるのであれば、他の方法によってもよい。

【0033】かくしてえられる再生コラーゲン繊維には、所望の形状が付与され、かつ記憶されており、水に濡らしたり、乾熱を与えることにより、所望の形状に変形させたり、ストレート状に伸ばしたばあいであっても、たとえば25℃の水中に5分間程度浸漬するなどのきわめて簡単な操作を施すだけで最初に記憶させた形状を回復させることができる。さらに、この形状の変形および回復は繰返して行なうことができる。

【0034】つぎに本発明の再生コラーゲン繊維の処理法を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。

#### 【0035】実施例1

牛の床皮を原料とし、アルカリで可溶化したのち、塩酸水溶液で溶解し、pH3.5、コラーゲン濃度6重量%に調整した原液を減圧下で攪拌脱泡処理し、ピストン式紡糸原液タンクに移液し、さらに減圧下で静置し、脱泡を行った。かかる原液をピストンで押出したのち、ギアポンプで定量送液し、孔径10μmの焼結フィルターで濾過後、孔径0.35mm、孔長0.5mm、孔数50の紡糸ノズルを通し、ホウ酸および水酸化ナトリウムでpHを9に調整し、ホルムアルデヒド1重量%を含有した水溶液中に25℃で10時間浸漬したのち、硫酸クロムがCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>換算で1重量%を含有した水溶液中に40℃で10時間浸漬して鞣しを行ない、吸水率90%の耐水化処理が施された再生コラーゲン繊維をえた。

【0036】つぎに、えられた再生コラーゲン繊維を総繊維度10,000デニール、長さ500mmの束にし、これを直径20mm、長さ300mmのアルミニウム製パイプにコイル状に巻きつけ、その両端を固定したものを60℃の水中に60分間浸漬したのち取り出し、室温中で風乾したあと、パイプから繊維束を取り外した。該繊維束は、パイプで付与されたコイル形状をしており、コイル長さは160mmであった。

【0037】つぎに、えられたコイル形状の繊維束を120℃に加熱したヘアーアイロンにてもとの直毛形状にもどしたのち、25℃の水中に5分間浸漬したところ、再びコイル形状に回復した。コイル形状に回復した繊維束のコイルの長さは190mmであり、その回復率は91%であった。また、前記した直毛形状に戻したのち水中で回復する操作を前記と同じ条件で5回繰返したあとの回復率は76%であった。

【0038】なお、吸水率および回復率は、以下の方法にしたがって測定した。

#### (イ) 吸水率

温度20±2℃、相対湿度65±2%の雰囲気（以下、標準

状態という) 中にある繊維の重量 ( $w_1$ ) を蒸留水 (温度  $27 \pm 1^\circ\text{C}$ ) に20分間浸漬したのち、濾紙に挟んで手で  
 おさえ、繊維の表面の付着水をくまなく吸い取ったのち  
 の重量 ( $w_2$ ) を測定し、次式にしたがって求める。

$$\text{吸水率 (\%)} = [(w_1 - w_2) / w_1] \times 100$$

(ロ) 回復率

繊維 (長さ  $L$ ) を直径20mm、長さ300mm のアルミニウム  
 製パイプにコイル状に巻いてコイル形状を付与したのち  
 の該繊維のコイルの長さ ( $L_0$ ) を測定する。

【0039】 つぎに、えられたコイル状の繊維を  $120^\circ\text{C}$  に加熱したアイロンを用いてもとの直毛形状にもどした  
 のち、 $25^\circ\text{C}$  の水中に5分間浸漬して再びコイル形状に回  
 復させたときのコイルの長さ ( $L_1$ ) を測定し、次式に  
 したがって回復率を求める。

$$\text{回復率 (\%)} = [(L - L_1) / (L - L_0)] \times 100$$

実施例2

pHを9に調整し、ホルムアルデヒド1重量%を含有した  
 水溶液中に  $25^\circ\text{C}$  で10時間浸漬したのち、硫酸アルミニウ  
 ム6重量%を含有した水溶液中に  $25^\circ\text{C}$  で2時間浸漬して  
 鞣しを行ない、吸水率95%の耐水化処理が施された再生  
 コラーゲン繊維をえた。

【0040】 つぎに、えられた再生コラーゲン繊維を実  
 施例1と同様にして繊維束とし、アルミニウム製パイ  
 プに巻きつけたのち、 $65^\circ\text{C}$  の水蒸気雰囲気 (相対湿度95  
 %) 中に60分間放置してコイル形状を付与し、記憶させ  
 た。

【0041】 えられたコイル形状の繊維束を実施例1と  
 同様にしてもとの直毛形状にもどしたのち、回復率を調  
 べたところ、88%であった。また、前記の操作を5回繰  
 返したあとの回復率は72%であった。

【0042】 実施例3

実施例2と同様にして紡糸し、耐水化処理が施された再  
 生コラーゲン繊維を用い、実施例1と同様にして繊維束  
 とし、アルミニウム製パイプに巻きつけたのち、 $30^\circ\text{C}$  の  
 水中で60分間放置してコイル形状を付与し、記憶させ  
 た。

【0043】 えられたコイル形状の繊維束を実施例1と  
 同様にしてもとの直毛形状にもどしたのち、回復率を調  
 べたところ75%であった。また、前記操作を5回繰返  
 したあとの回復率は66%であった。

【0044】 実施例4

実施例1と同様にして紡糸し、耐水化処理が施された再  
 生コラーゲン繊維を用い、実施例1と同様にして繊維束  
 とし、アルミニウム製パイプに巻きつけたのち、 $30^\circ\text{C}$  の  
 水蒸気雰囲気 (相対湿度95%) 中で、60分間放置してコ  
 イル形状を付与し、記憶させた。

【0045】 えられたコイル形状の繊維束を実施例1と  
 同様にしてもとの直毛形状にもどしたのち、回復率を調  
 べたところ81%であった。また、前記操作を5回繰返  
 したあとの回復率は71%であった。

【0046】 実施例5

実施例2と同様にして紡糸し、耐水化処理が施された再  
 生コラーゲン繊維を用い、実施例1と同様にして繊維束  
 とし、アルミニウム製パイプに巻きつけたのち、 $30^\circ\text{C}$  の  
 水中に5分間放置してコイル形状を付与し、記憶させ  
 た。

【0047】 えられたコイル形状の繊維束を実施例1と  
 同様にしてもとの直毛形状にもどしたのち、回復率を調  
 べたところ65%であった。また、前記操作を5回繰返  
 したあとの回復率は50%であった。

【0048】 実施例6

実施例1と同様にして紡糸し、耐水化処理が施された再  
 生コラーゲン繊維を用い、実施例1と同様にして繊維束  
 とし、アルミニウム製パイプに巻きつけたのち、沸騰水  
 中に5分間放置してコイル形状を付与し、記憶させた。

【0049】 えられたコイル形状の繊維束を実施例1と  
 同様にしてもとの直毛形状にもどしたのち、回復率を調  
 べたところ84%であった。また、前記操作を5回繰返  
 したあとの回復率は71%であった。

【0050】 実施例7

実施例1と同様にして紡糸してえられた繊維を、エチレ  
 ングリコールジグリシジルエーテル1重量%を含有した  
 水溶液中に  $40^\circ\text{C}$  で24時間浸漬して鞣しを行ない、吸水率  
 140%の耐水化処理が施された再生コラーゲン繊維をえ  
 た。

【0051】 つぎに、えられた再生コラーゲン繊維を用  
 い、実施例1と同様にして繊維束とし、アルミニウム製  
 パイプに巻きつけたのち、 $60^\circ\text{C}$  の水中で60分間放置して  
 コイル形状を付与し、記憶させた。

【0052】 えられたコイル形状の繊維束を実施例1と  
 同様にしてもとの直毛形状にもどしたのち、回復率を調  
 べたところ43%であった。また、前記操作を5回繰返  
 したあとの回復率は12%であった。

【0053】 実施例8

実施例1と同様にして紡糸してえられた繊維を、ホウ酸  
 および水酸化ナトリウムでpHを5に調整し、メラミンホ  
 ルムアルデヒド1重量%を含有した水溶液中に  $25^\circ\text{C}$  で5  
 時間浸漬して鞣しを行ない、吸水率170%の耐水化処理  
 が施された再生コラーゲン繊維をえた。

【0054】 つぎに、えられた再生コラーゲン繊維を用  
 い、実施例1と同様にして繊維束とし、アルミニウム製  
 パイプに巻きつけたのち、 $70^\circ\text{C}$  の水蒸気雰囲気 (相対湿  
 度95%) 中に30分間放置してコイル形状を付与し、記憶  
 させた。

【0055】 えられたコイル形状の繊維束を実施例1と  
 同様にしてもとの直毛形状にもどしたのち、回復率を調  
 べたところ47%であった。また、前記操作を5回繰返  
 したあとの回復率は32%であった。

【0056】 実施例9

実施例1と同様にして紡糸してえられた繊維を、ホウ酸

および水酸化ナトリウムでpHを2に調整し、硫酸ジルコニウムを  $ZrO_2$  換算で1.5重量%含有した水溶液中に40℃で15時間浸漬して鬆しを行ない、吸水率35%の耐水化処理が施された再生コラーゲン繊維をえた。

【0057】つぎに、えられた再生コラーゲン繊維を用い、実施例1と同様にして繊維束とし、アルミニウム製パイプに巻きつけたのち、40℃の水中で60分間放置してコイル形状を付与し、記憶させた。

【0058】えられたコイル形状の繊維束を実施例1と同様にしてもとの直毛形状にもどしたのち、回復率を調べたところ88%であった。また、前記操作を5回繰返したあとの回復率は76%であった。

【0059】比較例1

実施例2と同様にして紡糸し、耐水化処理が施された再生コラーゲン繊維を用い、実施例1と同様にして繊維束とし、アルミニウム製パイプに巻きつけたのち、80℃の均熱乾燥機中に60分間放置してコイル形状を付与し、記憶させた。

【0060】えられたコイル形状の繊維束を実施例1と同様にしてもとの直毛状態にもどしたのち、回復率を調べたところ88%であった。

\*べたが、コイル形状に回復せず、回復率は0%であった。

【0061】比較例2

実施例1と同様にして紡糸し、耐水化処理が施された再生コラーゲン繊維を用い、実施例1と同様にして繊維束とし、アルミニウム製パイプに巻きつけたのち、20℃の水中で60分間放置したが、コイル形状は付与されなかった。

【0062】比較例3

実施例1と同様にして紡糸したが、耐水化処理を施れなかった再生コラーゲン繊維を用い、実施例1と同様にして繊維束とし、アルミニウム製パイプに巻きつけたのち、30℃の水中で60分間放置したが、再生コラーゲン繊維が変性し、コイル形状は付与されなかった。なお、この繊維の吸水率は850%であった。

【0063】実施例1～9および比較例1～3の耐水処理に用いた架橋剤、形状付与条件および回復率をまとめて表1に示す。

【0064】

【表1】

表 1

実施例番号	耐水化処理に用いた架橋剤	形状付与条件	回復率 (%)	
			1回後	5回繰返し後
1	ホルムアルデヒドおよび硫酸クロム	60℃の水中で60分間処理	91	76
2	ホルムアルデヒドおよび硫酸アルミニウム	65℃の水蒸気雰囲気中で60分間処理	88	72
3	ホルムアルデヒドおよび硫酸アルミニウム	60℃の水中で60分間処理	75	66
4	ホルムアルデヒドおよび硫酸クロム	30℃の水蒸気雰囲気中で60分間処理	81	71
5	ホルムアルデヒドおよび硫酸アルミニウム	30℃の水中で5分間処理	65	50
6	ホルムアルデヒドおよび硫酸クロム	沸騰水中で5分間処理	84	71
7	エチレングリコールジグリシジルエーテル	60℃の水中で60分間処理	43	30
8	メラミンホルムアルデヒド	70℃の水蒸気雰囲気中で30分間処理	47	32
9	硫酸ジルコニウム	40℃の水中で60分間処理	88	76
比較例1	ホルムアルデヒドおよび硫酸アルミニウム	80℃の均熱乾燥機中で60分間処理	0	—
2	ホルムアルデヒドおよび硫酸クロム	20℃の水中で60分間処理	0	—
3	なし	60℃の水中で60分間処理	0	—

【0065】

【発明の効果】本発明は、再生コラーゲン繊維に極めて 50 簡単な方法で形状を付与しかつその形状を記憶させる処

理法であり、本発明の処理法が施された再生コラーゲン

繊維をたとえば頭髮原料として用いたばあいには、従来の人毛や合繊原料にパーマメントカールを付与するためのパーマメント液や、高温、高圧など特別な薬剤や複雑な操作を必要とせず、簡便でかつ安全な方法でカールなどの所望の形状が付与され、その後適当な条件で変形やスタイリングしても水に漬けるだけで瞬間的にもとの形状に復元し、さらにこの操作が繰り返し可能であるなど機能性や付加価値が高い製品をうることができる。その

他糸や編織物に該繊維を用いたばあいにも一般に行なわれている撚り加工、樹脂加工、エンボス加工や高温高圧などによる複雑な工程によることなく、バルキー系、その他繊維製品の付形加工や立体加工用の繊維などに適用して機能性や付加価値が高い製品をうることができるので、前記再生コラーゲン繊維は、産業上種々の分野に有効に活用しうるものである。

---

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>

D 0 2 J 13/00

D 0 6 M 11/05

// D 0 6 M 101:14

識別記号

庁内整理番号

R 7199-3B

F I

技術表示箇所

(72) 発明者 古川 満

兵庫県高砂市高砂町沖浜町2-63

(72) 発明者 中島 安希子

兵庫県加古川市加古川町平野24の1